



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年11月15日

出願番号

Application Number:

特願2000-347952

出願人

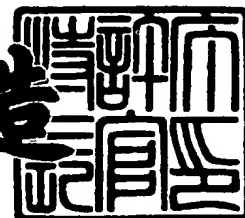
Applicant(s):

株式会社豊田中央研究所

2001年10月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3092485

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000011426

【提出日】 平成12年11月15日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C04B 35/01

【発明の名称】 複合酸化物粉末とその製造方法及び触媒

【請求項の数】 30

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式
会社豊田中央研究所内

【氏名】 畑中 美穂

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式
会社豊田中央研究所内

【氏名】 森川 彰

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式
会社豊田中央研究所内

【氏名】 須田 明彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式
会社豊田中央研究所内

【氏名】 曾布川 英夫

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式
会社豊田中央研究所内

【氏名】 山崎 清

【特許出願人】

【識別番号】 000003609

【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

【代表者】 高橋 理一

【代理人】

【識別番号】 100081776

【弁理士】

【氏名又は名称】 大川 宏

【電話番号】 (052)583-9720

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009438

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合酸化物粉末とその製造方法及び触媒

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属 M_1 の酸化物と、該金属 M_1 の酸化物と固溶しない金属 M_2 の酸化物との複合酸化物よりなり、該金属 M_1 の酸化物と該金属 M_2 の酸化物とがnmスケールで分散していることを特徴とする複合酸化物粉末。

【請求項2】 FE-STEMのEDSを用いた重なりのない一つの粒子の、直径5nmのビーム径による微少範囲分析を行った結果、各分析点の90%以上で前記金属 M_1 と前記金属 M_2 とが仕込み組成の±20%以内の組成比で検出されることを特徴とする請求項1に記載の複合酸化物粉末。

【請求項3】 FE-STEMのEDSを用いた重なりのない一つの粒子の、直径0.5nmのビーム径による微少範囲分析を行った結果、各分析点の90%以上で前記金属 M_1 と前記金属 M_2 とが仕込み組成の±20%以内の組成比で検出されることを特徴とする請求項1に記載の複合酸化物粉末。

【請求項4】 前記金属 M_1 はCeであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の複合酸化物粉末。

【請求項5】 前記金属 M_2 はAl、Ti及びSiから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の複合酸化物粉末。

【請求項6】 前記金属 M_2 はAlであることを特徴とする請求項5に記載の複合酸化物粉末。

【請求項7】 前記金属 M_1 の酸化物は全体の50重量%以上含まれていることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の複合酸化物粉末。

【請求項8】 前記金属 M_1 の酸化物は全体の75重量%以上含まれていることを特徴とする請求項7に記載の複合酸化物粉末。

【請求項9】 前記金属 M_1 の酸化物と前記金属 M_2 の酸化物の少なくとも一方に固溶可能な金属 M_3 の酸化物をさらに含むことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の複合酸化物粉末。

【請求項10】 前記金属 M_3 はZr、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項9に記載の複合酸化物粉末

【請求項11】 600℃で5時間の焼成後のセリウム酸化物の結晶子径がX線回折による CeO_2 (220) の半値幅からの計算値として5～10nmとなる特性を有することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の複合酸化物粉末。

【請求項12】 800℃で5時間の焼成後のセリウム酸化物の結晶子径がX線回折による CeO_2 (220) の半値幅からの計算値として10～20nmとなる特性を有することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の複合酸化物粉末。

【請求項13】 1000℃で5時間の焼成後のセリウム酸化物の結晶子径がX線回折による CeO_2 (220) の半値幅からの計算値として35nm以上となる特性を有することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の複合酸化物粉末。

【請求項14】 600℃で5時間の焼成後に細孔直径が3.5～100nmの細孔容積が0.07cc/g以上となり、800℃で5時間の焼成後に細孔直径が3.5～100nmの細孔容積が0.04cc/g以上となる特性を有することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の複合酸化物粉末。

【請求項15】 600℃で5時間の焼成後に細孔直径が3.5～100nmの細孔容積が0.13cc/g以上となり、800℃で5時間の焼成後に細孔直径が3.5～100nmの細孔容積が0.10cc/g以上となる特性を有することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の複合酸化物粉末。

【請求項16】 金属 M_1 の化合物と、酸化物が該金属 M_1 の酸化物と固溶しない金属 M_2 の化合物とが溶解した水溶液又は水を含む溶液から、該金属 M_1 の酸化物前駆体及び該金属 M_2 の酸化物前駆体又はそれらの前駆体の化合物の沈殿を析出させ、その後該沈殿を焼成することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項17】 金属 M_1 の化合物と、酸化物が該金属 M_1 の酸化物と固溶しない金属 M_2 の化合物と、酸化物が該金属 M_1 の酸化物と該金属 M_2 の酸化物の少なくとも一方に固溶可能な金属 M_3 の化合物とが溶解した水溶液又は水を含む溶液から、該金属 M_1 の酸化物前駆体、該金属 M_2 の酸化物前駆体及び該金属 M_3 の酸化物前駆体又はそれらの前駆体の化合物の沈殿を析出させ、その後該沈殿を焼成することを特徴とする請求項9～10のいずれかに記載の複合酸化物粉末の

製造方法。

【請求項18】 前記沈殿を析出させる際に過酸化水素を加えることを特徴とする請求項16～17のいずれかに記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項19】 前記金属 M_1 の酸化物前駆体の沈殿と前記金属 M_2 の酸化物前駆体の沈殿は、いずれか一方が先に析出されることを特徴とする請求項16～18のいずれかに記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項20】 前記沈殿の析出には中和反応を利用し、中和開始から中和反応が終了するまでの時間を10分以上かけて行うことを特徴とする請求項16～19に記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項21】 前記沈殿は、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成されることを特徴とする請求項16～20のいずれかに記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項22】 前記熟成は室温以上で行うことを特徴とする請求項21に記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項23】 前記熟成は 100～ 200℃で行うことを特徴とする請求項21に記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項24】 前記熟成は 100～ 150℃で行うことを特徴とする請求項21に記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項25】 請求項 1～15のいずれかに記載の複合酸化物粉末を含む担体に貴金属を担持してなることを特徴とする触媒。

【請求項26】 請求項 1～15のいずれかに記載の複合酸化物粉末を含む担体に少なくともPtを含む貴金属を担持してなることを特徴とする触媒。

【請求項27】 請求項1～15のいずれかに記載の複合酸化物粉末とジルコニア及びイットリアからなる固溶体又は複合酸化物とを含む担体に貴金属を担持してなることを特徴とする触媒。

【請求項28】 請求項1～15のいずれかに記載の複合酸化物粉末とジルコニア及びイットリアからなる固溶体又は複合酸化物とを含む担体に少なくともPtを含む貴金属を担持してなることを特徴とする触媒。

【請求項29】 請求項1～15のいずれかに記載の複合酸化物粉末とジルコニ

ア及びイットリアからなる固溶体又は複合酸化物との組成比が重量比で 100対0から0対100であることを特徴とする請求項27～28のいずれかに記載の触媒。

【請求項30】 前記ジルコニアと前記イットリアの比率が金属元素のモル比で $1 \leq \text{Zr}/\text{Y} \leq 4.5$ の範囲にあることを特徴とする請求項27～29のいずれかに記載の触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、触媒担体として有用な複合酸化物粉末とその製造方法、及びその複合酸化物粉末を触媒担体とした触媒に関する。この触媒は、水素生成用、排ガス浄化用などに利用できる。

【0002】

【従来の技術】

従来より自動車の排ガス浄化用触媒として、排ガス中のCO及びHCの酸化とNO_xの還元とを同時に行って浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性ハニカム基材に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ からなる担体層を形成し、その担体層に白金 (Pt) やロジウム (Rh) などの貴金属を担持させたものが広く知られている。

【0003】

排ガス浄化触媒に用いられる担体の条件としては、比表面積が大きく耐熱性が高いことが挙げられ、一般には Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 などが用いられることが多い。また排ガスの雰囲気変動を緩和するために、酸素吸蔵放出能をもつ CeO_2 や、 CeO_2 の酸素吸蔵放出能及び耐熱性を向上させた $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体を添加することも知られている。

【0004】

ところで近年の排ガス規制の強化により、エンジン始動からごく短い時間にも排ガスを浄化する必要性がきわめて高くなっている。そのためには、より低温で触媒を活性化し、排出規制成分を浄化しなければならない。中でもPtなどを CeO_2 に担持した触媒は、低温からCOを浄化する性能に長けている。このような触媒を

組み合わせて用いれば、COが低温で着火されることによってCO吸着被毒が緩和され、HCの着火性が向上する。また、このような触媒を組み合わせてCOを低温で着火させることによって触媒表面の暖機が促進されるため、低温域からHCを浄化することができる。さらに、このような触媒を組み合わせて用いた場合には、水性ガスシフト反応によって低温域で H_2 が生成されるため、その H_2 を還元剤として NO_x との反応に利用することにより低温域から NO_x を還元浄化することができるようになる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし従来の CeO_2 にPtなどを担持した触媒においては、実際の排ガス中における耐久性に乏しく、熱によって CeO_2 がシンタリングしてしまい実用的ではない。実際の排ガス中で使用するためには、 CeO_2 の性質を失うことなく耐熱性を向上させる必要がある。またそのように CeO_2 の性質を失うことなく担体としての耐熱性を向上させないと、逆に貴金属の粒成長が生じ、活性が低下する場合があるため、担体上の貴金属の安定化は必須である。

【0006】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、単独酸化物としての性質を失うことなく、高温耐久後にも大きな比表面積と細孔容積をもつ複合酸化物粉末とすることを目的とする。また、高温耐久時の貴金属の粒成長が抑制され耐久性に優れた触媒とすることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の複合酸化物粉末の特徴は、金属 M_1 の酸化物と、金属 M_1 の酸化物と固溶しない金属 M_2 の酸化物との複合酸化物よりなり、金属 M_1 の酸化物と金属 M_2 の酸化物とがnmスケールで分散していることにある。

【0008】

この複合酸化物粉末をより具体的に表現すれば、FE-STEMのEDSを用いた重なりのない一つの粒子の、直径5nmのビーム径による微少範囲分析を行った結果、各分析点の90%以上で金属 M_1 と金属 M_2 とが仕込み組成の±20%以内の組成比

で検出される。FE-STEMの EDSを用いた重なりのない一つの粒子の、直径 0.5nm のビーム径による微少範囲分析を行った結果、各分析点の90%以上で金属 M_1 と金属 M_2 とが仕込み組成の $\pm 20\%$ 以内の組成比で検出されることがさらに望ましい。

【0009】

また本発明の複合酸化物粉末は、金属 M_1 はCeであること、金属 M_2 はAl, Ti 及びSiから選ばれる少なくとも一種であること、さらには金属 M_2 はAlであることが望ましく、金属 M_1 の酸化物は全体の50重量%以上、さらには75重量%以上含まれていることが望ましい。

【0010】

また本発明の複合酸化物粉末は、金属 M_1 の酸化物と金属 M_2 の酸化物の少なくとも一方に固溶可能な金属 M_3 の酸化物をさらに含むことも好ましく、この金属 M_3 はZr, アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種であることが望ましい。

【0011】

そして本発明の複合酸化物粉末は、600℃で5時間の焼成後のセリウム酸化物の結晶子径がX線回折による CeO_2 (220) の半値幅からの計算値として5~10nmとなる特性を有し、800℃で5時間の焼成後のセリウム酸化物の結晶子径がX線回折による CeO_2 (220) の半値幅からの計算値として10~20nmとなる特性を有し、1000℃で5時間の焼成後のセリウム酸化物の結晶子径がX線回折による CeO_2 (220) の半値幅からの計算値として35nm以上となる特性を有している。

【0012】

また本発明の複合酸化物粉末は、600℃で5時間の焼成後に細孔直径が3.5~100nmの細孔容積が0.07cc/g以上となり、800℃で5時間の焼成後に細孔直径が3.5~100nmの細孔容積が0.04cc/g以上となる特性を有している。さらには600℃で5時間の焼成後に細孔直径が3.5~100nmの細孔容積が0.13cc/g以上となり、800℃で5時間の焼成後に細孔直径が3.5~100nmの細孔容積が0.10cc/g以上となる特性を有することがより望ましい。

【0013】

本発明の複合酸化物粉末を調製する本発明の一つの製造方法の特徴は、金属 M_1 の化合物と、酸化物が金属 M_1 の酸化物と固溶しない金属 M_2 の化合物とが溶解した水溶液又は水を含む溶液から、金属 M_1 の酸化物前駆体及び金属 M_2 の酸化物前駆体又はそれらの前駆体の化合物の沈殿を析出させ、その後沈殿を焼成することにある。

【 0 0 1 4 】

また本発明の複合酸化物粉末を調製する本発明のもう一つの製造方法の特徴は、金属 M_1 の化合物と、酸化物が金属 M_1 の酸化物と固溶しない金属 M_2 の化合物と、酸化物が金属 M_1 の酸化物と金属 M_2 の酸化物の少なくとも一方に固溶可能な金属 M_3 の化合物とが溶解した水溶液又は水を含む溶液から、金属 M_1 の酸化物前駆体、金属 M_2 の酸化物前駆体及び金属 M_3 の酸化物前駆体又はそれらの前駆体の化合物の沈殿を析出させ、その後沈殿を焼成することにある。

【 0 0 1 5 】

上記製造方法において、沈殿を析出させる際に過酸化水素を加える方法や、金属 M_1 の酸化物前駆体の沈殿と金属 M_2 の酸化物前駆体の沈殿は、いずれか一方が先に析出されるような方法や、さらには沈殿の析出には中和反応を利用し、中和開始から中和反応が終了するまでの時間を10分以上かけて行う方法などの沈殿操作を採ることができる。

【 0 0 1 6 】

また上記製造方法において、沈殿は、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成されることが特に望ましい。この熟成は室温以上で行うことが望ましく、100～200℃で行うことがより望ましく、100～150℃で行うことがさらに望ましい。

【 0 0 1 7 】

さらに本発明の触媒の特徴は、本発明の複合酸化物粉末に貴金属を担持してることにある。少なくともPtを含む貴金属を担持することが望ましい。

【 0 0 1 8 】

また本発明のもう一つの触媒の特徴は、本発明の複合酸化物粉末とジルコニア及びイットリアからなる固溶体又は複合酸化物とを含む担体に貴金属を担持して

なることにある。少なくともPtを含む貴金属を担持することが望ましい。複合酸化物粉末とジルコニア及びイットリアからなる固溶体又は複合酸化物との組成比が重量比で 100対0 から 0対 100であることが好ましい。またジルコニアとイットリアの比率は、金属元素のモル比で $1 \leq \text{Zr}/\text{Y} \leq 4.5$ の範囲にあることが望ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明の複合酸化物粉末は、金属 M_1 の酸化物と、金属 M_1 の酸化物と固溶しない金属 M_2 の酸化物との複合酸化物よりなり、金属 M_1 の酸化物と金属 M_2 の酸化物とがnmスケールで分散している。

【0020】

金属 M_1 と金属 M_2 とがnmスケールで分散している状態は、FE-STEMのEDSを用いた重なりのない一つの粒子の、直径5nm又は0.5nmのビーム径による微少範囲分析を行った結果、各分析点の90%以上で金属 M_1 と金属 M_2 とが仕込み組成の±20%以内の組成比で検出されることで確認することができる。

【0021】

本発明の複合酸化物では、互いに固溶しない金属 M_1 の酸化物と金属 M_2 の酸化物が互いの障壁として作用するために、高温時のシンタリングが抑制され、高温耐久後にもメソ細孔の細孔容積を高く維持することができる。なおメソ細孔とは、IUPACでは径が2~50nmの細孔をいうが、分子の吸着特性などから1.5~100nmの細孔を意味する場合もある。本発明でいうメソ細孔は、水銀ポロシメータを用いて原理上測定可能な下限値3.5nmから100nmの範囲の細孔を意味する。

【0022】

例えば金属 M_1 がCeの場合で説明する。ここでいうセリウム酸化物と「セリウム酸化物と固溶しない」金属 M_2 の酸化物との複合酸化物において、「セリウム酸化物と固溶しない」状態はX線回折測定を行うことで以下のように定義した。

【0023】

「セリウム酸化物と固溶しない」状態とは、本発明の複合酸化物粉末のX線回折測定を行った場合、X線回折装置のセッティング状態などによる誤差や高い熱

履歴が加わっていないことによる格子の乱れを考慮して、 CeO_2 (JCPDS 34-394) の格子定数に対して ± 0.01 以内で回折パターンが得られる場合であるとした。

【 0 0 2 4 】

ただしセリウム酸化物の熱安定性を向上させる目的で、積極的に金属 M_3 の酸化物とのさらなる複合酸化物とする場合、つまり、セリウム酸化物に金属 M_3 の酸化物を固溶させるような場合には、「セリウム酸化物と固溶しない」金属 M_2 の酸化物の判断基準である CeO_2 の格子定数が変わるため、上記に示す限りではないが、この場合金属 M_3 が固溶した CeO_2 の格子定数を基準として同様に判断するものとする。

【 0 0 2 5 】

本発明の複合酸化物粉末は、金属 M_1 は Ce であることが望ましい。この場合、X 線回折による CeO_2 (220) の半値幅から計算により求めたセリウム酸化物の結晶子径が 600℃ で 5 時間の焼成後において 5 ~ 10nm、800℃ で 5 時間の焼成後において 10 ~ 20nm、1000℃ で 5 時間の焼成後において 35nm 以上となる特性を有することが望ましい。このような特性を有すれば、高温に曝された後にもシンタリングが一層少なくなり、600℃ で 5 時間の焼成後に細孔直径が 3.5 ~ 100nm の細孔容積が 0.07cc/g 以上であり、かつ 800℃ で 5 時間の焼成後に細孔直径が 3.5 ~ 100nm の細孔容積が 0.04cc/g 以上という特性を有するようになる。これにより高温耐久後にも細孔容積が十分に確保される。

【 0 0 2 6 】

さらに、600℃ で 5 時間の焼成後に細孔直径が 3.5 ~ 100nm の細孔容積が 0.13 cc/g 以上であり、800℃ で 5 時間の焼成後に細孔直径が 3.5 ~ 100nm の細孔容積が 0.10cc/g 以上であることがより望ましい。また 600℃ で 5 時間の焼成後に細孔直径が 3.5 ~ 100nm の細孔容積が 0.19cc/g 以上であり、800℃ で 5 時間の焼成後に細孔直径が 3.5 ~ 100nm の細孔容積が 0.15cc/g 以上という特性を有することがさらに望ましい。

【 0 0 2 7 】

そして、この複合酸化物粉末に貴金属を担持してなる本発明の触媒においては、貴金属がメソ細孔に高分散状態で担持され、かつそのメソ細孔が反応場となる

ため、活性がきわめて高い。さらに、高温耐久後にも貴金属の担持サイトであるメソ細孔が十分に存在するとともに、比表面積も十分に大きく確保されている。そして酸化物のシンタリングが抑制されているため貴金属の粒成長も抑制され、高温耐久後の活性の低下が大きく抑制される。

【0028】

ところで CeO_2 に貴金属を担持した触媒は、COの酸化活性に優れる。よって実際の排ガス中においても低温域からCOを浄化して、触媒表面のCO吸着被毒を緩和し、HCも低温域から浄化することができる。しかしながら、従来の CeO_2 粉末は、実際の排ガス中での使用のような高温耐久後に細孔容積が小さくなって比表面積が低下し、COの酸化活性も低下するという不具合がある。

【0029】

そこで金属 M_1 として、例えばCeを選択することができる。そして金属 M_1 にCeを選択した場合には、金属 M_2 としてはその酸化物が CeO_2 と固溶しないAl, Ti, Siなどが例示され、貴金属の安定性、耐熱性などに好ましい特性をもつAlが特に好ましい。

【0030】

金属 M_1 にCeを、金属 M_2 にAlを選択した場合において、本発明の $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物粉末は、 CeO_2 のもつ性質を活かしつつ耐熱性が向上し、高比表面積を有するとともに貴金属の担持場又は反応場となるメソ細孔の細孔容積がきわめて大きい。そしてFE-STEMのEDSを用いた重なりのない一つの粒子の、直径0.5nmのビーム径による微少範囲分析を行った結果、各分析点の90%以上で CeO_2 と Al_2O_3 とが仕込み組成の±20%以内の組成比で検出される。

【0031】

この分析結果と後述するX線回折の結果より、 Al_2O_3 は CeO_2 粒子の表面に非晶質 Al_2O_3 のコーティングあるいは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の微小結晶として存在している。したがって、 CeO_2 粒子の間に Al_2O_3 が障壁となって存在するため、耐熱性がきわめて優れている。また CeO_2 上の貴金属は一般にシンタリングしにくい、このような $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物粉末担体とすることで、熱安定性が格段に向上し貴金属の粒成長をさらに抑制することができる。

【 0 0 3 2 】

また CeO_2 は、上記複合酸化物粉末に50重量%以上含まれていることが好ましく、75重量%以上含まれていることが特に望ましい。したがって Al_2O_3 は50重量%未満が好ましく、25重量%未満が特に望ましい。 CeO_2 が75重量%未満あるいは50%未満となると、触媒としたときに貴金属/ CeO_2 の特徴である低温域におけるCO浄化性能が低下するようになる。

【 0 0 3 3 】

本発明にいう貴金属とは、特にPt又はPtとの組合せであることが好ましい。Pt量としては、上記複合酸化物粉末に対して0.05～30重量%が好ましい。Pt量が0.05重量%未満の場合、COを低温で着火する効果や水性ガスシフト反応活性が十分に発現しない。Pt量が30重量%を超えると、Ptによってメソ細孔が閉塞されたり、Ptのシンタリングを防止する効果が十分に発現しない。

【 0 0 3 4 】

なお本発明の複合酸化物粉末には、他の金属 M_3 としてZr、アルカリ土類金属、希土類元素などを含むこともできる。このような成分を含むことで、金属 M_1 の酸化物あるいは金属 M_2 の酸化物の耐熱性が向上したり、 CeO_2 の酸素吸蔵能が向上したりする効果が得られる場合がある。

【 0 0 3 5 】

この複合酸化物粉末を製造する本発明の製造方法では、先ず金属 M_1 の化合物と酸化物が金属 M_1 の酸化物と固溶しない金属 M_2 の化合物とが溶解した水溶液又は水を含む溶液から金属 M_1 の酸化物前駆体及び金属 M_2 の酸化物前駆体又はそれらの前駆体の化合物の沈殿を析出させる。

【 0 0 3 6 】

あるいは金属 M_1 の化合物と、酸化物が金属 M_1 の酸化物と固溶しない金属 M_2 の化合物と、酸化物が金属 M_1 の酸化物と金属 M_2 の酸化物の少なくとも一方に固溶可能な金属 M_3 の化合物とが溶解した水溶液又は水を含む溶液から金属 M_1 の酸化物前駆体、金属 M_2 の酸化物前駆体及び金属 M_3 の酸化物前駆体又はそれらの前駆体の化合物の沈殿を析出させる。

【 0 0 3 7 】

金属 M_1 の化合物と、酸化物が金属 M_1 の酸化物と固溶しない金属 M_2 の化合物及び酸化物が金属 M_1 の酸化物と金属 M_2 の酸化物の少なくとも一方に固溶可能な金属 M_3 の化合物としては、一般に塩が用いられ、塩としては、硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、酢酸塩などが利用できる。また塩を均一に溶解する溶媒としては、水、アルコール類が使用できる。さらに、例えば硝酸アルミニウムの原料として、水酸化アルミニウムと硝酸と水とを混合して用いてもよい。

【0038】

沈殿の析出方法は、主にアンモニア水などの添加によってpHを調節して行うが、様々な調節方法により、さらに特徴的な複合酸化物の前駆体とすることができる。例えば、金属 M_1 の化合物と金属 M_2 の化合物（及び／又は金属 M_3 の化合物）を含む水溶液又は水を含む溶液から、これらの酸化物前駆体又はそれらの前駆体の化合物の沈殿をほぼ同時に析出させる方法、又は、金属 M_2 の酸化物前駆体が沈殿するよりも先に金属 M_1 の酸化物前駆体を析出させる方法（又はその逆）がある。

【0039】

前者のほぼ同時に析出させる方法については、アンモニア水などを瞬時に添加し強攪拌する方法や、過酸化水素などを加えることで金属 M_1 の酸化物前駆体と金属 M_2 の酸化物前駆体（及び／又は金属 M_3 の酸化物前駆体あるいは金属 M_3 を含む複合酸化物や固溶体の前駆体）の沈殿し始めるpHを調節した後、アンモニア水などで沈殿を析出させる方法などがある。

【0040】

また後者については、アンモニア水などで中和させる際にかかる時間を十分に長くし、好ましくは10分以上で中和させる方法や、pHをモニターしながら金属 M_1 の酸化物前駆体沈殿が析出するpH又は金属 M_2 の酸化物前駆体の沈殿が析出するpHに、段階的に中和する又はそのようなpHに保つような緩衝溶液を添加する方法などがある。

【0041】

なおアンモニア水以外に、炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどを溶解した水溶液、アルコール溶液が使用できる。焼

成時に揮散するアンモニア、炭酸アンモニウムが特に好ましい。なお、アルカリ性溶液のpHは、9以上であることが前駆体の析出反応を促進するのでより好ましい。

【0042】

そして、このようにして得られた沈殿を焼成することによって複合酸化物とする。

【0043】

熟成工程を行った場合には、加温の熱によって溶解・再析出が促進されるとともに粒子の成長が生じる。この熟成工程は、室温以上、好ましくは 100～200℃で、さらに好ましくは 100～150℃で行うことが望ましい。100℃未満の加温では熟成の促進効果が小さく、熟成に要する時間が長大となる。また 200℃より高い温度では、水蒸気圧がきわめて高くなるために、高压に耐える大がかりな装置が必要になり、製造コストが非常に高くなって好ましくない。そして得られた沈殿物を焼成することで、比較的結晶性が高く大きな粒径の結晶子をもつ複合酸化物粉末が製造される。

【0044】

この焼成工程は、大気中で行えばよく、その温度は 300～900℃の範囲が望ましい。焼成温度が 300℃より低いと、実質上、担体としての安定性に欠ける。また 900℃より高温での焼成は比表面積の低下をまねき、担体としての利用法から考えても不必要である。

【0045】

なお、沈殿物が析出した溶液をそのまま加熱して蒸発乾固させ、さらに焼成すれば、蒸発乾固中に熟成工程を行うことができるが、室温以上好ましくは 100℃以上で保持して熟成する方がよい。

【0046】

ところで排ガス中には H_2O が多量に存在し、これが貴金属表面に吸着して貴金属の活性が低下する場合がある。そこで金属 M_1 として Ce を用いた本発明の複合酸化物粉末に Pt 又は Pt を含む貴金属を担持した触媒によれば、水性ガスシフト反応によって H_2O を消費することができる。また本発明の複合酸化物粉末と ZrO_2 -

Y_2O_3 固溶体粉末とを混合し、Pt又はPtを含む貴金属を担持して用いると、水性ガスシフト反応活性が一層向上する場合がある。

【0047】

Ptの担持量としては、本発明の複合酸化物粉末、又は本発明の複合酸化物粉末と $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 固溶体粉末の混合物に対して0.05～30重量%が好ましい。Pt量が0.05重量%未満の場合、COを低温で着火する効果や水性ガスシフト反応活性が十分に発現しない。Pt量が30重量%を超えると、Ptによってメソ細孔が閉塞されたり、Ptのシンタリングを防止する効果が十分に発現しない。

【0048】

本発明の複合酸化物粉末と $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 固溶体粉末と混合してPtを担持した触媒とすれば、Ptを担持した $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 固溶体粉末の混合物を用いると良い理由としては、Pt又はPtを含む貴金属を担持した $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 固溶体粉末も水性ガスシフト反応活性を示すことと、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 固溶体粉末が耐硫黄被毒性に優れているために、特に排ガス浄化用触媒に用いた時には硫黄被毒による活性低下を防止できるメリットがある。

【0049】

本発明に用いられる $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 固溶体粉末は、ジルコニウムとイットリウムの含有比率が原子比で $1 \leq \text{Zr}/\text{Y} \leq 4.5$ の範囲にあってジルコニアとイットリアの少なくとも一部が固溶体となっている。この $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 固溶体粉末にPt又はPtを含む貴金属を担持した触媒は、高温下で使用しても貴金属の粒成長が抑制され耐久性が向上する。このようになる理由は明らかではないが、Zr及びYが貴金属に固溶して合金化し、これにより貴金属の再結晶温度が高くなるため粒成長が抑制されることが考えられる。

【0050】

また $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 固溶体粉末に吸着した硫黄酸化物は、一種の複合硫酸塩を形成する。この複合硫酸塩は、ジルコニア又はイットリア単独の硫酸塩に比べて不安定であるため容易に分解すると考えられ、担体の水蒸気吸着サイトの水蒸気吸着能が回復することにより水素生成能の低下が抑制される。

【0051】

$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 固溶体粉末は、ZrとYの含有比率を原子比で $1 \leq \text{Zr}/\text{Y} \leq 4.5$ の範囲とする必要があり、 $2 \leq \text{Zr}/\text{Y} \leq 4.2$ 、さらに $2 \leq \text{Zr}/\text{Y} \leq 3.5$ の範囲が特に望ましい。Yの含有比率が小さく原子比Zr/Yが4.5より大きいと貴金属のシンタリングを抑制する効果が低下し、Yの含有率が大きくZr/Yが1より小さくなるとYの影響が過大となって担体の耐熱性が低下する。またYの含有比率が小さく原子比Zr/Yが4.5より大きくなると、硫黄被毒の抑制が困難となるため、耐久後の水素生成能が低下する。

【 0 0 5 2 】

なお従来の部分安定化ジルコニアでは、原子比Zr/Yが4.5より大きく、一般的にはY含有率として原子比Zr/Yで9程度のものが多く用いられている。例えば特開平3-80937号公報では、イットリア含有量は0.5~12モル%、好ましくは1.0~8モル%、より好ましくは1.5~6モル%の範囲と記載され、その実施例では0.3~8モル%の範囲が用いられている。つまり従来の部分安定化ジルコニアでは、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ の固溶体粉末は含まれていないと考えられる。

【 0 0 5 3 】

そして本発明のようにY含有率が大きく原子比Zr/Yが4.5以下になると、ほぼ全体が立方晶の固溶体となるために、従来の部分安定化ジルコニアに比べて若干耐熱性は低下するものの、貴金属の粒成長の抑制と硫黄被毒の抑制による効果が耐熱性低下による不具合を大幅に上回るため、耐久後の水素生成能は大幅に向上する。

【 0 0 5 4 】

なお金属 M_1 としては、Ce以外にZr, Ti, Fe, Al, Si, Mn, Co, Ni, Nb, Mo, Ta, Wなどが例示され、金属 M_2 としてはその酸化物がこれらの酸化物と固溶しないものを種々選択することができる。金属 M_1 の酸化物と金属 M_2 の酸化物は、それぞれ一種類の金属酸化物に限らず、2種類以上の金属からなる複酸化物であってもよい。例えば金属 M_1 にZrを選択した場合には、金属 M_2 の酸化物としては Al_2O_3 、 ZrSiO_4 などが例示される。

【 0 0 5 5 】

また金属 M_3 の酸化物は、上記金属 M_1 と金属 M_2 の少なくとも一方に固溶す

ることによって、耐熱性や耐硫黄被毒性、酸素吸蔵能などの機能を向上させる作用がある。

【0056】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0057】

(実施例1)

硝酸アルミニウム9水和物 0.2モル (75.1g) を2000mlのイオン交換水に混合し、プロペラ攪拌器で5分間攪拌して溶解した。そこへ濃度28重量%の硝酸セリウム水溶液 304g (CeO_2 換算で 0.5モル相当) を混合し、さらに5分間攪拌した。

【0058】

得られた混合水溶液に、25%アンモニア水 177gを加え、さらに10分間攪拌して沈殿物を含む水溶液とした。これを2気圧の加圧下にて 120℃で2時間熱処理する熟成工程を行い、沈殿物を熟成した。

【0059】

その後、熟成された沈殿物を含む水溶液を 100℃/時間の昇温速度で加熱し、400℃で5時間仮焼成して複合酸化物粉末を調製した。得られた複合酸化物粉末は、約89重量%の CeO_2 と約11重量%の Al_2O_3 から構成されている。

【0060】

(実施例2)

2気圧の加圧下にて 120℃で2時間熱処理して沈殿物を熟成する熟成工程を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして、複合酸化物粉末を調製した。

【0061】

(実施例3)

硝酸アルミニウムと硝酸セリウムの混合水溶液中にさらに硝酸バリウム0.02モル (5.23g) を加え、25%アンモニア水を 180gとしたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を調製した。得られた複合酸化物粉末は、約87重量%の CeO_2 と、約10重量%の Al_2O_3 と、約3重量%の BaOから構成されている。

【 0 0 6 2 】

(実施例 4)

硝酸アルミニウム 9 水和物を 0.1 モル (37.6 g)、25% アンモニア水を 157 g 用いたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末は、約 94 重量% の CeO_2 と約 6 重量% の Al_2O_3 から構成されている。

【 0 0 6 3 】

(実施例 5)

硝酸アルミニウム 9 水和物を 0.1 モル、25% アンモニア水を 157 g 用いたこと以外は実施例 2 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末は、実施例 2 と同様に約 94 重量% の CeO_2 と約 6 重量% の Al_2O_3 から構成されている。また仮焼成中に沈殿は熟成されるが、実施例 2 と同様に十分ではない。

【 0 0 6 4 】

(実施例 6)

硝酸アルミニウム 9 水和物と硝酸セリウムの混合水溶液中に、さらに 30% 過酸化水素水 62 g を混合した後にアンモニア水を加えたこと以外は実施例 2 と同様にして複合酸化物粉末を調製した。

【 0 0 6 5 】

この複合酸化物粉末は、実施例 1 と同様に約 89 重量% の CeO_2 と約 11 重量% の Al_2O_3 から構成されている。

【 0 0 6 6 】

(比較例 1)

硝酸アルミニウム 9 水和物を用いず、25% アンモニア水を 136 g 用いたこと以外は実施例 1 と同様にして酸化物粉末を調製した。この酸化物粉末は CeO_2 のみから構成されている。

【 0 0 6 7 】

(比較例 2)

硝酸アルミニウム 9 水和物を用いず、25% アンモニア水を 136 g 用いたこと以外は実施例 2 と同様にして酸化物粉末を調製した。この酸化物粉末は比較例 1 と同様に CeO_2 のみから構成されている。また仮焼成中に沈殿が熟成されるが、実施

例 2 と同様に十分ではない。

【0068】

(比較例 3)

18重量%オキシ硝酸ジルコニウム水溶液 97.2 g を 2000ml のイオン交換水に混合し、プロペラ攪拌器で 5 分間攪拌して溶解した。そこへ 28 重量%の硝酸セリウム水溶液 295 g を混合し、さらに 5 分間攪拌した。

【0069】

得られた混合水溶液に、25%アンモニア水 573 g を加え、さらに 10 分間攪拌した。得られた沈殿物を濾過し、さらに 100℃/hr の昇温速度で加熱して 400℃で 5 時間仮焼成した。

【0070】

得られた複合酸化物粉末は、約 82.5 重量%の CeO_2 と約 17.5 重量%の ZrO_2 から構成され、 ZrO_2 の少なくとも一部は CeO_2 に固溶している。

【0071】

<試験・評価>

各実施例及び比較例の複合酸化物粉末の組成と製法を、表 1 にまとめて示す。

【0072】

【表 1】

| | 組成と重量比 | 熟成 | 焼成条件 | 備考 |
|-------|--|----|----------|-------------------------------|
| 実施例 1 | $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 89 : 11 | 有 | 十分な水の存在下 | |
| 実施例 2 | $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 89 : 11 | 無 | 十分な水の存在下 | |
| 実施例 3 | $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 87 : 10 : 3 | 有 | 十分な水の存在下 | |
| 実施例 4 | $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 94 : 6 | 有 | 十分な水の存在下 | |
| 実施例 5 | $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 94 : 6 | 無 | 十分な水の存在下 | |
| 実施例 6 | $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 89 : 11 | 無 | 十分な水の存在下 | 沈殿時 H_2O_2 添加 |
| 比較例 1 | CeO_2 | 有 | 十分な水の存在下 | |
| 比較例 2 | CeO_2 | 無 | 十分な水の存在下 | |
| 比較例 3 | $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 82.5 : 17.5 | 無 | 濾過後に焼成 | |

【 0 0 7 3 】

FE-STEMの EDSを用い、実施例 1 の複合酸化物粉末の重なりのない一つの粒子を直径 0.5nmのビーム径により元素分析を行った。結果を図 1 に示す。分析条件は、(株) 日立製作所製「HD-2000」を使用し、加速電圧 200kVで測定した。この装置は EDX検出器 (NCRAN社製 Vantage EDX system) を備え、試料から発生する特性X線によって高感度で元素分析ができるようになっている。

【 0 0 7 4 】

図 1 からわかるように、直径 0.5nmのビーム径によりきわめて微小な部分を分析しても、CeとAlの組成分布は理論原子比 (Ce : Al = 71 : 29) を中心として±10 %以内と、狭い範囲に集中していることが明らかである。もし例えばCeO₂及び Al₂O₃が 0.5nm以上の粒子として存在するとすれば、上記測定によってCeが 100%あるいは Alが 100 %の部分が多数検出されるはずである。

【 0 0 7 5 】

各実施例及び各比較例の複合酸化物粉末又は酸化物粉末について、600℃、800℃及び1000℃でそれぞれ5時間の焼成を行い、その後それぞれX線回折 (40kV -350mA) 測定を行った。その結果、CeO₂の回折線は誤差範囲内であってピークシフトは認められず、Al₂O₃とは固溶していないことが明らかになった。またCeO₂ (220) 面の半値幅から、計算によってCeO₂の結晶子径を測定した。結果を図 2 に示す。

【 0 0 7 6 】

各実施例の粉末は 600℃で5時間の焼成後のCeO₂の結晶子径が6～8nmであり、800℃で5時間の焼成後のCeO₂の結晶子径が12～17nmであり、かつ1000℃で5時間の焼成後のCeO₂の結晶子径が49～79であった。

【 0 0 7 7 】

なお元素分析とX線回折の結果から、AlはCeO₂粒子の表面に非晶質 Al₂O₃状態でコートされているか、あるいはγ-Al₂O₃の微小結晶として存在していると考えられる。

【 0 0 7 8 】

実施例 1, 4, 6 及び比較例 1～3 の複合酸化物粉末又は酸化物粉末について

、 600℃及び 800℃でそれぞれ 5 時間の焼成を行い、その後それぞれ水銀ポロシメータによって細孔直径 3.5～ 100nmの細孔容積を測定した。結果を図 3 に示す。

【 0 0 7 9 】

図 3 より、いずれの実施例も 3.5～ 100nmの細孔容積は、 600℃で 5 時間の焼成後に 0.07cc/g 以上であり、 800℃で 5 時間の焼成後に 0.04cc/g 以上である。

【 0 0 8 0 】

CeO₂と固溶しない Al₂O₃を添加し熟成を行わない実施例 6 は、CeO₂単味で熟成を行わない比較例 2 より大きい。またCeO₂と固溶しない Al₂O₃を添加しさらに熟成を行った実施例 1 及び実施例 4 は、 3.5～ 100nmの細孔容積が 600℃で 5 時間の焼成後に 0.13cc/g 以上、 800℃で 5 時間の焼成後に 0.1cc/g 以上であり、一部固溶した比較例 3 と比べて大きく、CeO₂単味に熟成だけ行った比較例 1 に比べても大きい。よって以上から、CeO₂と固溶しない Al₂O₃を複合化した効果あるいは、沈殿を熟成したことによる効果が明らかである。

【 0 0 8 1 】

さらに実施例 1，実施例 3，実施例 6 及び比較例 3 の複合酸化物粉末について 600℃及び 800℃で焼成した後の細孔直径 3.5～ 100nmの細孔容積を図 4 及び図 5 に示す。

【 0 0 8 2 】

図 4 及び図 5 から、実施例 1，3，6 の複合酸化物は、20nm以下の微細な細孔が比較例 3 と同等以上に多く存在していることがわかる。実施例 1 及び実施例 3 では、20nm以下の微細な細孔が特に多い。これは、CeO₂と固溶しない Al₂O₃との複合効果であり、さらに沈殿の熟成によって細孔を最適な大きさに制御できたためと考えられる。また 800℃においてもこれらの細孔が保持されていることがわかる。特に 800℃での焼成後も実施例 3 は特に微細な細孔を多く有し、 3.5～20 nmの細孔容積の保持に対してBaの添加がきわめて効果的であることが確認された。

【 0 0 8 3 】

(実施例 7)

実施例 1 の複合酸化物粉末の所定量に所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸溶液の所定量を混合し、蒸発乾固させた後 500℃で 2 時間焼成し、本実施例の触媒粉末を調製した。Pt は、複合酸化物粉末 150 g に対して 2 g 担持された。この触媒粉末を圧粉成形し、ペレット触媒とした。

【0084】

(実施例 8)

実施例 4 の複合酸化物粉末の所定量に所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸溶液の所定量を混合し、蒸発乾固させた後 500℃で 2 時間焼成し、本実施例の触媒粉末を調製した。Pt は、複合酸化物粉末 150 g に対して 2 g 担持された。この触媒粉末を圧粉成形し、ペレット触媒とした。

【0085】

(比較例 4)

市販の γ - Al_2O_3 粉末の所定量に所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸溶液の所定量を混合し、蒸発乾固させた後 500℃で 2 時間焼成し、本比較例の触媒粉末を調製した。Pt は、複合酸化物粉末 150 g に対して 2 g 担持された。この触媒粉末を圧粉成形し、ペレット触媒とした。

【0086】

<試験・評価>

実施例 7～8 及び比較例 4 のペレット触媒について、大気中にて 800℃で 5 時間加熱する耐久試験を行い、その後、担持されている Pt の粒径を CO 吸着法による測定、又は XRD による Pt(100)面の半値幅より計算により求めた。結果を表 2 に示す。

【0087】

【表 2】

| | CO 吸着測定 | | XRD |
|------------|---------|-------|-------|
| | 実施例 8 | 実施例 9 | 比較例 3 |
| Pt 粒径 (nm) | 1.0 | 1.1 | 36.5 |

【0088】

また耐久試験後の各ペレット触媒をそれぞれ常圧固定床流通型触媒評価装置に

配置し、ストイキ定常 ($\lambda = 1$) ガスを流通させながら室温から 500℃まで12℃/分の速度で昇温した。そしてそれぞれの触媒について昇温時のHC, CO及びNO_xの浄化率を連続的に測定し、50%浄化した時の温度(50%浄化温度)を求めた。結果を図6に示す。

【0089】

また同様にしてストイキ変動 ($\lambda = 1 \pm 0.02$) ガスを用いて同様に50%浄化温度を測定し、結果を図7に示す。

【0090】

図6及び図7より、実施例7～8の触媒は比較例4の触媒に比べて浄化活性に優れ、特にストイキ変動雰囲気における低温活性が高い。そして表1より実施例7～8の触媒ではPtの粒成長が抑制されていることが明らかであり、低温活性が高いのは、Ptの粒成長が抑制され、かつPt/CeO₂によりCOが低温から着火するためと考えられる。

【0091】

(実施例9)

実施例1の複合酸化物粉末74gと、 γ -Al₂O₃粉末 120gと水及びアルミナ系バインダを混合・粉砕し、スラリーを調製した。これを 600℃で1時間焼成して 0.5～1mmのペレットに破碎し、さらに所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸溶液の所定量を水で希釈して吸着させ、濾過した後 500℃で2時間焼成し、本実施例の触媒粉末を調製した。

【0092】

(実施例10)

実施例6の複合酸化物粉末74gと、 γ -Al₂O₃粉末 120gと水及びアルミナ系バインダを混合・粉砕し、スラリーを調製した。これを 600℃で1時間焼成して 0.5～1mmのペレットに破碎し、さらに所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸溶液の所定量を水で希釈して吸着させ、濾過した後 500℃で2時間焼成した。次いで所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量を水で希釈して吸着させ、室温で乾燥させて本実施例の触媒粉末を調製した。

【0093】

(比較例 5)

比較例 3 の複合酸化物粉末 74 g と、 γ - Al_2O_3 粉末 120 g と水及びアルミナ系バインダを混合・粉砕し、スラリーを調製した。これを 600℃ で 1 時間焼成して 0.5～1 mm のペレットに破碎し、さらに所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸溶液の所定量を水で希釈して吸着させ、濾過した後 500℃ で 2 時間焼成し触媒とした。

【0094】

(比較例 6)

モル比 $\text{Ce}/\text{Zr} = 0.9/1.1$ の CeO_2 - ZrO_2 固溶体粉末 74 g と、 γ - Al_2O_3 粉末 120 g と、炭酸ランタン粉末 23 g と水及びアルミナ系バインダを混合・粉砕し、スラリーを調製した。これを 600℃ で 1 時間焼成して 0.5～1 mm のペレットに破碎し、さらに所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸溶液の所定量を水で希釈して吸着させ、濾過した後 500℃ で 2 時間焼成した。次いで所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量を水で希釈して吸着させ、濾過した後室温で乾燥して触媒とした。

【0095】

<試験・評価>

実施例 9～10 及び比較例 5～6 のペレット触媒について、表 3 に示すモデルガスを Rich/Lean = 2 分間/2 分間で繰り返し流通させながら 800℃ で 5 時間保持する耐久試験をそれぞれ行った。ガス流量は、試料 1 g に対して 1 リットル/分である。

【0096】

【表 3】

| | CO (ppm) | C ₃ H ₆ (ppm) | H ₂ (%) | CO ₂ (%) | O ₂ (%) | H ₂ O (%) | N ₂ |
|------|-------------|--|-----------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|
| Rich | 950 | 746 | 1 | 9.6 | 0.2 | 3 | 残部 |
| Lean | 910 | 710 | — | 9.2 | — | 3 | 残部 |

【0097】

次に、耐久試験後の各触媒を常圧固定床流通型触媒評価装置に配置し、表 4 に示すモデルガスを Rich/Lean = 1 秒間/1 秒間で繰り返し流通させながら、室温から 400℃ まで 12℃/分の速度で昇温した。ガス流量は、試料 0.5 g に対して 3

リットル／分である。

【0098】

【表 4】

| | CO(75%)/H ₂ (25%) (%) | C ₃ H ₈ (%) | NO (%) | CO ₂ (%) | O ₂ (%) | H ₂ O (%) | N ₂ |
|------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------|------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|
| Rich | 1.78 | 0.16 | 0.12 | 10 | 0.65 | 5 | 残部 |
| Lean | 0.70 | 0.16 | 0.12 | 10 | 1.40 | 5 | 残部 |

【0099】

そしてそれぞれの触媒について昇温時のHC、CO及びNO_xの浄化率を連続的に測定し、50%浄化温度を求めた。なお比較例5の触媒については、耐久試験を行う前の初期状態での50%浄化温度も測定した。それぞれの結果を図8に示す。

【0100】

図8より、実施例9～10の触媒は耐久試験後においても比較例6の初期状態とほぼ同等の浄化活性を示し、きわめて耐久性に優れていることが明らかである。

【0101】

(実施例11)

実施例1の複合酸化物粉末の所定量に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液の所定量を混合して蒸発乾固させた後、500℃で2時間焼成して担持Pt量が1重量%の触媒粉末を調製した。この触媒粉末を圧粉成形して0.5～1mmのペレット形状とした。

【0102】

(実施例12)

モル比Zr/Y=4/1のZrO₂-Y₂O₃固溶体粉末の所定量に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液の所定量を混合して蒸発乾固させた後、500℃で2時間焼成して担持Pt量が1重量%の触媒粉末を調製した。この触媒粉末を圧粉成形して0.5～1mmのペレット形状とした。

【0103】

(実施例13)

モル比Zr/Y=7/2のZrO₂-Y₂O₃固溶体粉末の所定量に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液の所定量を混合して蒸発乾固させた後、500℃で2時間焼成して

担持Pt量が1重量%の触媒粉末を調製した。この触媒粉末を圧粉成形して 0.5～1 mmのペレット形状とした。

【0104】

(実施例14)

実施例1の複合酸化物粉末50gと、モル比Zr/Y = 4/1の $ZrO_2-Y_2O_3$ 固溶体粉末50gを混合した混合粉末の所定量に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液の所定量を混合して蒸発乾固させた後、500℃で2時間焼成して担持Pt量が1重量%の触媒粉末を調製した。この触媒粉末を圧粉成形して 0.5～1 mmのペレット形状とした。

【0105】

(比較例7)

$\gamma-Al_2O_3$ 粉末の所定量に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液の所定量を混合して蒸発乾固させた後、500℃で2時間焼成して担持Pt量が1重量%の触媒粉末を調製した。この触媒粉末を圧粉成形して 0.5～1 mmのペレット形状とした。

【0106】

<試験・評価>

実施例11～14と比較例7の各触媒について、表5に示すモデルガスをRich/Lean = 1 分間/4 分間で繰り返し流通させながら 700℃で5時間保持する耐久試験をそれぞれ行った。ガス流量は、試料1gに対して1リットル/分である。その後、担持されているPtの粒径をCO吸着法にて測定し、結果を実施例11の触媒のPt分散性を100とした相対割合で表6に示す。

【0107】

【表5】

| | CO (%) | C ₃ H ₈ (ppmC) | H ₂ (%) | CO ₂ (%) | O ₂ (%) | N ₂ |
|------|-----------|---|-----------------------|------------------------|-----------------------|----------------|
| Rich | 1.0 | 2000 | 0.3 | 10 | 0.2 | 残部 |
| Lean | 0.1 | — | 0.03 | 10 | 7.0 | 残部 |

【0108】

また初期及び耐久試験後の各触媒をそれぞれ常圧固定床流通型触媒評価装置に配置し、CO: 1.8%, H₂O: 10%, 残部N₂のモデルガスを触媒2gに対して10リ

ットル流しながら、500℃で15分の前処理後 100～600℃まで15℃／分の昇温速度で昇温した。昇温の間、各触媒についてCO転化率（H₂生成率）を連続的に測定した。結果を図9及び図10に示す。なお別の実験により、CO転化率はH₂生成率と等しいことが確認されている。また図中の点線は平衡計算値である。

【0109】

【表6】

| | Pt分散性 (%) |
|-------|-----------|
| 実施例11 | 100 |
| 実施例12 | 19.2 |
| 実施例13 | 22 |
| 実施例14 | 75 |
| 比較例7 | 4.6 |

【0110】

図9及び図10より、実施例11～14は、比較例7に比べてH₂生成能に優れていることがわかる。特に実施例11～14の触媒はその効果が顕著であり、耐久試験後にも高いH₂生成能を有している。また表6から、実施例11～14は比較例7に比べて耐久試験後におけるPtの粒成長が抑制されていることが認められる。また実施例11よりも実施例14の触媒の方が耐久試験後のH₂生成率が高いにも関わらず、耐久試験後のPtの粒成長は実施例11の触媒の方が抑制されている。実施例14の触媒が高いH₂生成率を示すのは、ZrO₂-Y₂O₃固溶体を添加した効果であると考えられる。

【0111】

【発明の効果】

すなわち本発明の複合酸化物粉末によれば、高温耐久後にも大きなメソ細孔容積を有している。したがってこの複合酸化物粉末に貴金属を担持した触媒によれば、高温耐久後にも貴金属の粒成長が抑制されて高分散担持された状態が維持でき、高い触媒活性を示す。そして金属M₁としてCeを用いた本発明の複合酸化物粉末に貴金属を担持した触媒によれば、貴金属を担持したCeO₂の特徴であるCOの低温浄化性能が高温耐久後にも高度に維持でき、高いHCの浄化活性及び水性ガスシフト反応によるH₂生成活性を高温耐久後も維持することができる。

【 0 1 1 2 】

そして本発明の酸化物粉末の製造方法によれば、高温耐久後にも大きなメソ細孔容積を有する複合酸化物粉末を容易かつ確実に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 の複合酸化物粉末の ϕ 0.5nm の範囲の元素分析の結果を示し、Al と Ce の原子比の分布図である。

【図 2】 実施例及び比較例の酸化物及び複合酸化物粉末の酸化セリウムの結晶子径を示すグラフである。

【図 3】 実施例及び比較例の酸化物粉末の 3.5 ～ 100nm の細孔容積を示すグラフである。

【図 4】 実施例及び比較例の酸化物粉末の 600℃ 焼成後の細孔容積を示すグラフである。

【図 5】 実施例及び比較例の酸化物粉末の 800℃ 焼成後の細孔容積を示すグラフである。

【図 6】 実施例及び比較例の触媒の 50% 浄化温度を示すグラフである。

【図 7】 実施例及び比較例の触媒の 50% 浄化温度を示すグラフである。

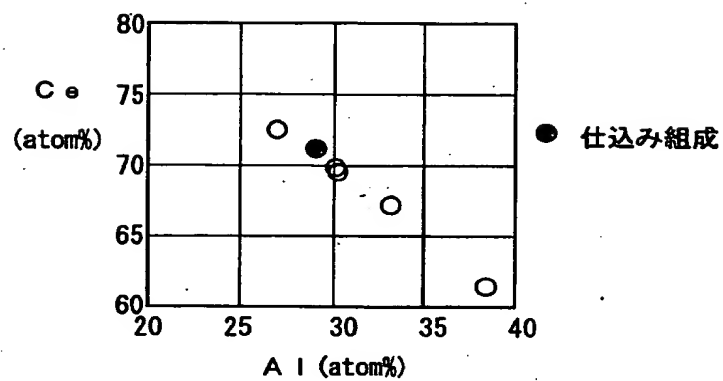
【図 8】 実施例及び比較例の触媒の 50% 浄化温度を示すグラフである。

【図 9】 実施例及び比較例の触媒の初期 CO 転化率を示すグラフである。

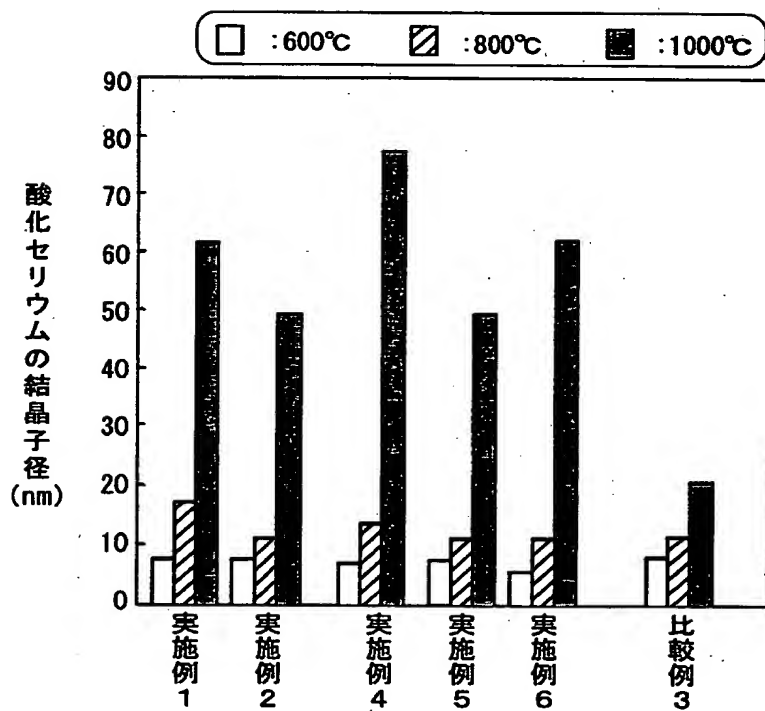
【図 10】 実施例及び比較例の触媒の耐久後 CO 転化率を示すグラフである。

【書類名】 図面

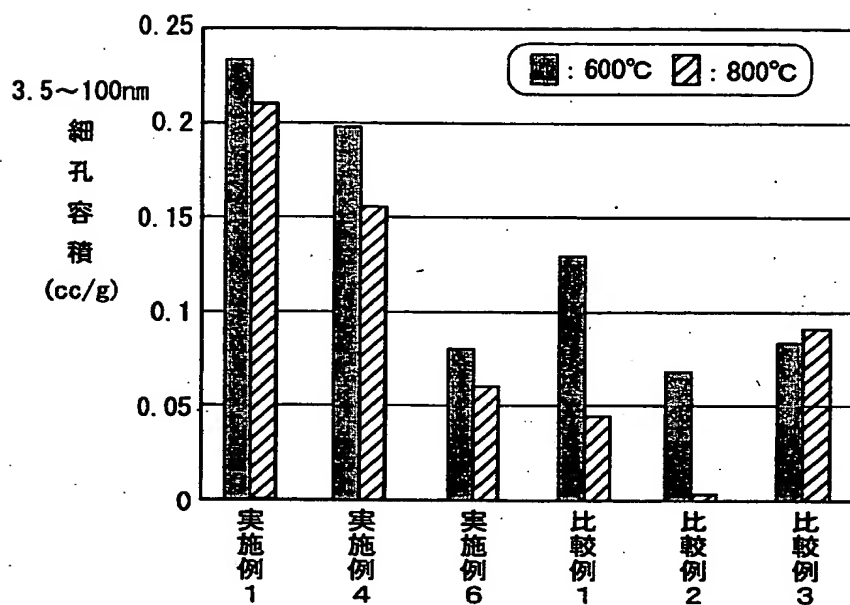
【図 1】



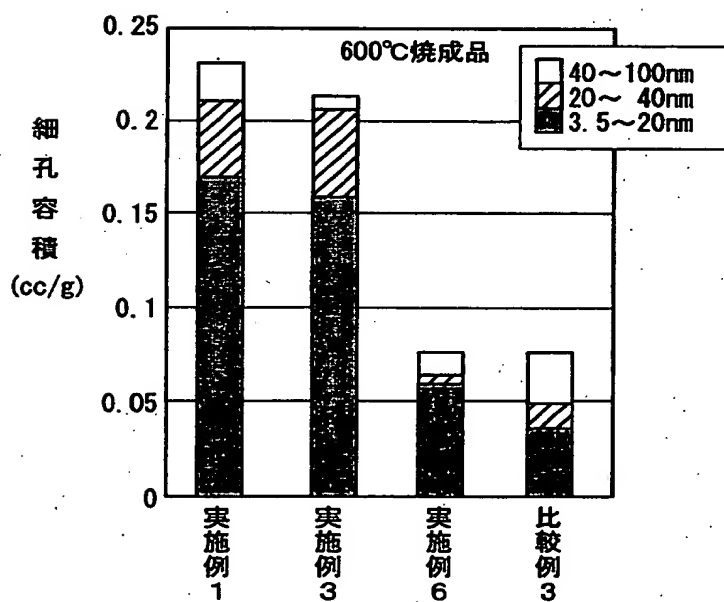
【図 2】



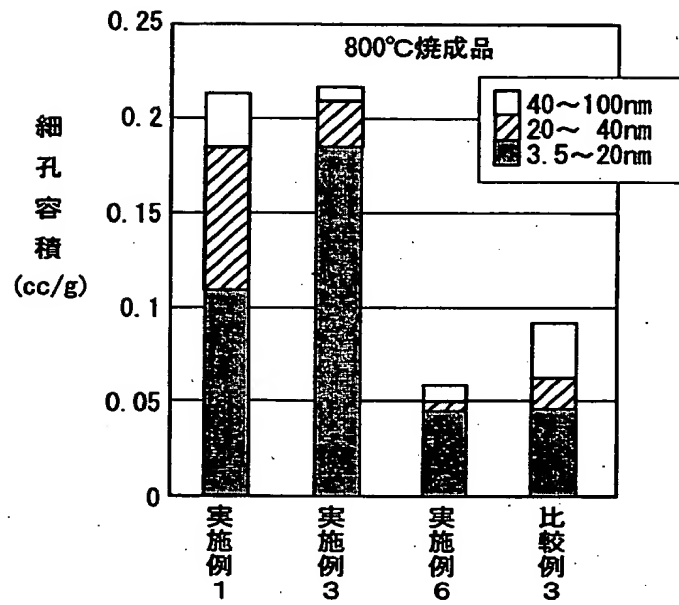
【図 3】



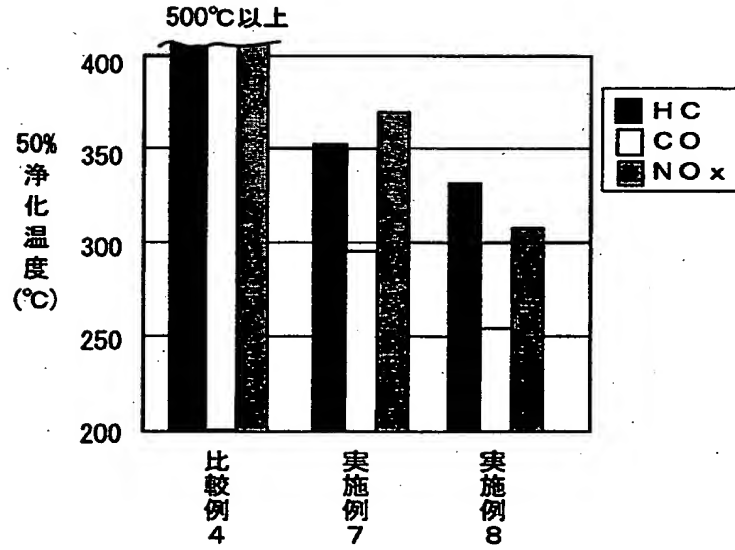
【図 4】



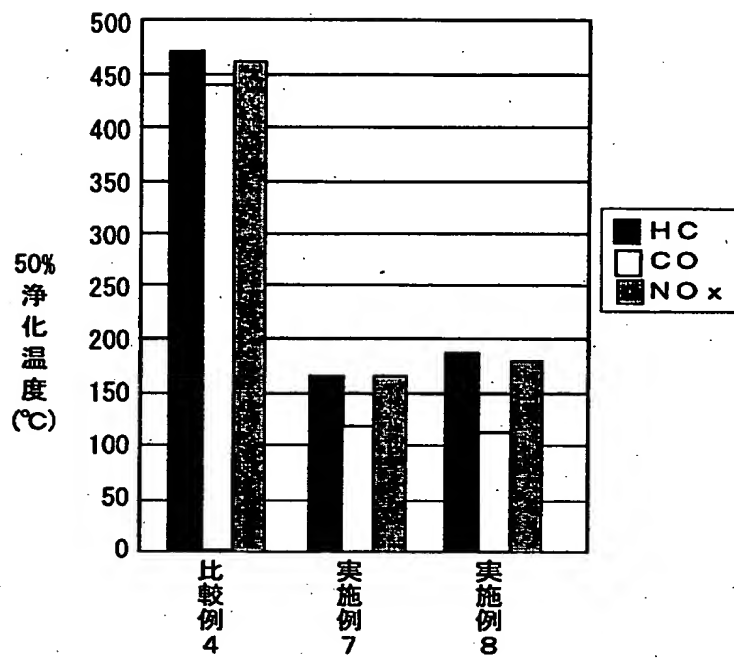
【図 5】



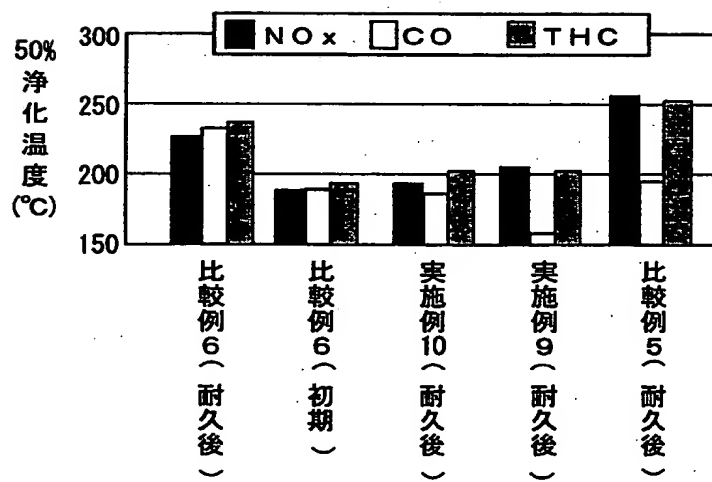
【図 6】



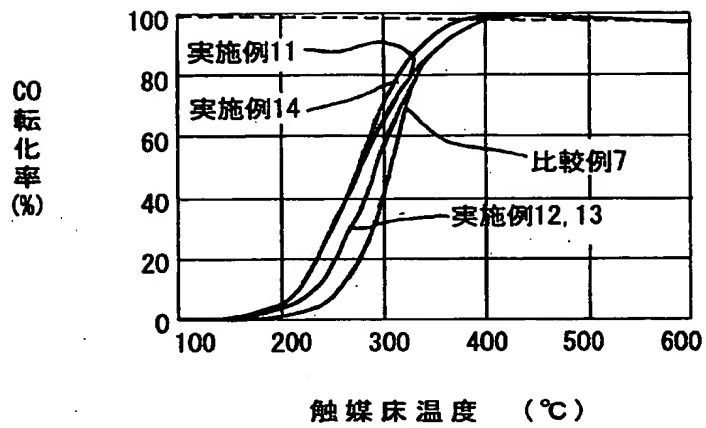
【図 7】



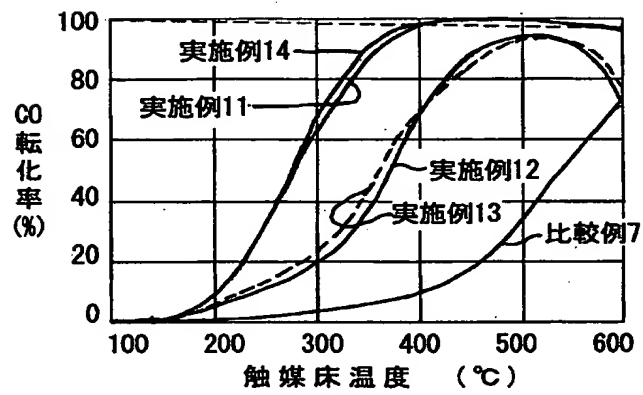
【図 8】



【図 9】



【図 1 0】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温焼成後にも大きな細孔容積をもち、貴金属を担持した触媒とした場合にも貴金属の粒成長が抑制される酸化物粉末とする。

【解決手段】 金属 M_1 の酸化物と、金属 M_1 の酸化物と固溶しない金属 M_2 の酸化物との複合酸化物よりなり、金属 M_1 の酸化物と金属 M_2 の酸化物とがnmスケールで分散している。

異なる酸化物どうしが互いの障壁として作用するため、シンタリングが抑制される。したがって例えば M_1 をCeとし、 M_2 をAlとした複合酸化物粉末は、高温に曝された後にも粒成長が少なく、600℃で5時間の焼成後に細孔径が3.5～100nmの細孔容積が0.07cc/g以上であり、かつ800℃で5時間の焼成後に細孔径が3.5～100nmの細孔容積が0.04cc/g以上という特性を有している。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003609]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
氏 名 株式会社豊田中央研究所